

- [3] Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base, Vol. 1—2, sup. 1, USGPO, Washington, 1980.
- [4] Yukawa Y. Spectral atlas of terpenes and the related compounds. Inc. Tokyo, Hirokawa publishing company, 1973.
- [5] 钮竹安编译, 屠伯范校订. 香料手册. 北京: 轻工业出版社, 1958.10: 39.

云南植物研究 1994; 16 (4): 434—436

Acta Botanica Yunnanica

臭灵丹中的黄酮醇成分

李顺林 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室实验室, 昆明 650204)

THE FLAVONOLS FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,
Kunming 650204)

关键词 四棱峰属, 臭灵丹, 黄酮醇

Key words *Laggera*, *L. pterodonta*, Flavonols

臭灵丹 [*Laggera pterodonta* (DC.) Benth] 系菊科、四棱峰属植物, 在云南民间作为抗菌消炎的良药, 被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性^[1]。为寻找其活性成分, 我们对该植物的化学成分进行了研究。从云南芒市产臭灵丹中分离和鉴定了 4 个黄酮醇化合物, 经各种光谱数据及化学方法确定, 依次为化合物喷杜素 (pendultin) (1), 5-羟基-3,4',6,7-四甲氧基-黄酮 (5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone) (2), 金腰素乙 (chrysosptertin B) (3) 和洋艾素 (artemitin)。这 4 个化合物均系首次从该植物中得到。

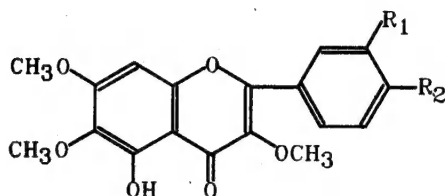
化合物 (1) 黄色针状结晶 (丙酮), mp 214—216℃; 质谱 (m/e): 344 (M^+); 红外光谱 (IR) 1645—1175 cm^{-1} 处的几个强而宽的吸收峰表现为特征性的黄酮类化合物。¹H NMR 上 δ 8.19 和 7.29 ppm 两组二重峰 ($J=7.2$ Hz) 表明其 B 环上为 4' 位单取代, 质谱 (MS) $m/e=121$ 的特征碎片离子峰表明 4' 位为 OH 取代。¹³C NMR δ 91.38 ppm 表明 8 位未被含氧基团取代, 其余和一个 OH 和三个 OCH₃ 应分别在 3, 5, 6, 7 四个位置。紫外光谱的 I 带 (λ_{max} 341 nm) 加入甲醇钠后红移了 50 nm, 加入醋酸钠后也红移了 50 nm, 但强度降低。这与文献报道的化合物 penduletin 的紫外和紫外反应光谱完全一致^[2], 且熔点也一致。因此确定化合物 (1) 为 penduletin。结构为 4'-5-二羟基-3,6,7-三甲氧基黄酮。

化合物 (2) 黄色细针状结晶 (甲醇), mp 173—174℃; 质谱 (m/e): 358 (M^+); (2) 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 和 (1) 非常相似, 发现仅是一个 OH 换成了 OCH₃, 质谱 (MS) $m/e=135$ 的碎片峰表明是 4' 位和 OH

被 OCH_3 取代。因此, 化合物(2)被鉴定为 5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone。文献报道的紫外光谱和紫外反应光谱数据^[2]也证明了这一结论。

化合物(3) 黄色棒状结晶(甲醇), mp 182—183℃; 质谱(m/e): 374(M^+); 比较(3)和(1)的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR。显示 B 环上为 3'4'二取代; 质谱(MS) $m/e = 151$ 的特征碎片峰表明两个取代基分别为 OH 和 OCH_3 。紫外光谱的 I 带(λ_{max} 350 nm)加入甲醇钠后红移了 57nm, 表明其 4'位为 OH 取代, 3 位为 OCH_3 取代。因此, 化合物(3)被鉴定为金腰带素 B(chrysosplenetin B), 其结构为 4',5-二羟基-3,3',6,7-四甲氧基-黄酮。

化合物(4) 黄色针状结晶(甲醇), mp 258—260℃; 质谱(m/e): 388(M^+); (4)的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与(3)比较。对照发现仅多出一甲氧基; 质谱(MS) $m/e = 165$ 的碎征峰表明 B 环上为两个甲氧基取代。紫外光谱及紫外反应光谱与文献^[2]对照, 基本一致。确定化合物(4)为洋艾素(artemisin), 其结构为 5-羟基-3,3',4',6,7-五甲氧基-黄酮。



Compounds	R ₁	R ₂
(1)	H	OH
(2)	H	OCH_3
(3)	OCH_3	OH
(4)	OCH_3	OCH_3

实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI, 70eV。从云南芒市产臭灵丹地上部分干叶 5.9kg, 用甲醇回流提取, 回收甲醇, 得抽提物 550g, 浸膏溶于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 从乙酸乙酯部分经硅胶柱反复柱层析, 重结晶, 得化合物(1)、(2)、(3)和(4)。

化合物(1) (penduletin) 黄色针状结晶(丙酮), mp 214—216℃; 分子式: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$; MS (m/e): 344(M^+ , 100), 329(58), 301(20), 286(15), 181(14), 153(20), 134(24), 121(37), 69(35)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 341(ϵ 22800), 272(ϵ 17600), 232(ϵ 15400), 211(ϵ 27800); IR_{max}^{KBr}: 3150, 2936, 1640, 1590, 1561, 1542, 1471, 1432, 1350, 1280, 1225, 1175, 1062, 848。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.19(2H, d, $J = 7.20\text{Hz}$, 2', 6'-H), 7.20(2H, d, $J = 7.20\text{Hz}$, 3', 5'-H), 6.75(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.98(3H, s, OCH_3), 3.90(3H, s, OCH_3)。元素分析: C%: 62.55; H%: 4.75。计算值: C%: 62.79; H%: 4.96。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物(2)(5-hydroxy-3,4',6,7-tetramethoxyflavone) 黄色细针状结晶(甲醇), mp 173—174℃; 分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$; MS (m/e): 358(M^+ , 100), 343(50), 315(10), 181(8), 165(20), 150(18), 148(17), 135(28), 119(10), 77(15), 69(25)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 335.5(ϵ 29878), 272.5(ϵ 19784), 212.5(ϵ 29878); IR_{max}^{KBr}: 3060, 1657, 1602, 1583, 1558, 1499, 1458, 1357, 1298, 1276, 1175, 1063, 858。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 8.18(2H, d, $J = 7.24\text{Hz}$, 2',

6'-H), 7.14(2H, d, $J=7.24\text{Hz}$, 3', 5'-H), 6.75(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.98(3H, s, OCH_3), 3.89(3H, s, OCH_3), 3.71(3H, s, OCH_3)。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 (3)(chrysosptertin B) 黄色棒状结晶(甲醇), mp 182—183℃; 分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$; MS (m/e): 374(M^+ , 100), 359(68), 341(12), 331(12), 173(13), 164(15), 151(17), 135(11), 85(25)。 $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$: 350(ϵ 22745), 271(ϵ 16677), 257(ϵ 18356), 236(ϵ 15456), 209.5(ϵ 35110)。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3336, 2936, 1650, 1583, 1555, 1508, 1488, 1450, 1350, 1270, 1215, 1175, 1120, 1026, 806。 ^1H NMR ($\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.96(1H, d, $J=1.48\text{Hz}$, 2'-H), 7.89(1H, dd, $J=1.48, 8.56\text{Hz}$, 6'-H), 7.30(1H, d, $J=8.56\text{Hz}$, 5'-H),), 7.14(1H, d, $J=7.24\text{Hz}$, 3'-H), 6.79(1H, s, 8-H), 4.03(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.89(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$)。 元素分析: C%: 60.71; H%: 4.92。 计算值: C%: 60.96; H%: 4.85。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 奥灵丹四醇(2)和奥灵丹三醇乙(1)的 ^{13}C NMR 化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR shifts of compound (1), (2), (3) and (4)(In $\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$)

C	(1)	(2)	(3)	(4)
2	153.32	153.32	152.70	152.68
3	138.90	139.00	138.89	139.17
4	179.30	179.34	179.34	179.34
5	159.43	159.53	156.71	156.17
6	133.00	133.00	133.00	132.99
7	161.91	162.27	159.90	159.56
8	91.38	91.43	91.51	91.50
9	152.63	152.66	151.74	152.51
10	106.93	106.99	106.99	106.97
1'	121.70	123.30	121.91	123.43
2'	131.00	130.65	112.94	112.63
3'	116.59	114.61	148.67	149.75
4'	156.72	156.14	153.37	153.28
5'	116.59	114.61	116.84	112.08
6'	131.00	130.65	123.50	122.08
OMe	56.46	56.51	56.52	56.51
	59.99	55.53	56.20	56.00
	60.60	60.63	60.68	60.68
		60.08	60.09	56.13
				60.14

化合物 (4)(artemitin) 黄色针状结晶(甲醇), mp 258—260℃; 分子式: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$; MS (m/e): 388(M^+ , 100), 373(54), 355(12), 345(15), 327(10), 178(15), 165(30), 149(18), 119(10), 69(28)。 $\text{UV}_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{nm})$: 346.5(ϵ 22264), 272(ϵ 17368), 255.5(ϵ 18876), 236.5(ϵ 16413), 210.5(ϵ 34366); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3125, 2940, 1660, 1580, 1550, 1502, 1465, 1407, 1322, 1298, 1239, 1152, 1065, 834。 ^1H NMR ($\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.88(1H, dd, $J=2.04, 8.44\text{Hz}$, 6'-H), 7.86(1H, d, $J=2.04\text{Hz}$, 2'-H), 7.14(1H, d, $J=7.24\text{Hz}$, 3'-H),), 7.10(1H, d, $J=8.44\text{Hz}$, 5'-H), 6.79(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.88(6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 3.87(3H, s, OCH_3)。 元素分析: C%: 62.55; H%: 4.75。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 上海科学出版社, 1985. 3882.
- [2] Mabry T J, Markhum K R, Thomas M B. The systematic identification of flavonoids. Berlin: Springer-Verlag, 1970.